	7	r CT/EF00/00
B'arb.:	PATENT COOPE	RATION TREATY
OF COPIE OF THE INTER EXAM		From the INTERNATIONAL BUREAU To: FITZNER, Uwe Lintorfer Str. 10 D-40878 Ratingen ALLEMAGNE
Applicant's or agent's file PAT99851PCT	e reference	IMPORTANT NOTIFICATION
International application PCT/EP00/00439		International filing date (day/month/year) 21 January 2000 (21.01.00)
Applicant BASF COA	ATINGS AG et al	

1. Transmittal of the translation to the applicant.

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

JP,US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

EP,BR

3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

A SOLEIMAN

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

4211880

HIR BYCE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATX

	From the INTERNATIONAL BUREAU		
PCT	To:		
NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)	Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE		
Date of mailing (day/month/year) 04 October 2000 (04.10.00)	in its capacity as elected Office		
International application No. PCT/EP00/00439	Applicant's or agent's file reference PAT99851PCT		
PCT NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2) Date of mailing (day/month/year) 04 October 2000 (04.10.00) Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE in its capacity as elected Office Applicant's or agent's file reference			
5 × 5.#			
in the demand filed with the International Preliminar 31 July 2000 (in a notice effecting later election filed with the International Preliminar 2. The election X was was not made before the expiration of 19 months from the priority	y Examining Authority on: 31.07.00) national Bureau on:		
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer R. E. Stoffel		

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/331 (July 1992)

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

PAGE BLANK (USPTO:

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Rainer BLUM et al

US Serial No.: 09/890,019

Filed: July 25, 2001

For: Binding Agent Mixtures And Their Use In Coating Materials Cured By Actinic

Radiation and/or Heat.

Group Art Unit: Not yet assigned

Examiner: Not Assigned

I hereby certify that the attached correspondence is being deposited with the United States Postal Service in an envelope as First Class Mail addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231 on September 24, 2001.

> Sandra Barry Sandra Barry

COMMUNICATION FOR SUBMITTING THE ENGLISH TRANSLATION OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

Hon. Assistant Commissioner for Patents Washington, DC 20231

Sir:

Submitted herewith is a copy of the English Translation of the International Preliminary Examination Report for the above-mentioned patent application.

Applicant believes that no fee is required for submitting the English Translation of the International Preliminary Examination Report. However, if applicant has inadvertently overlooked the need for a fee the Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees or credit any overpayment to Deposit Account No. 23-3425.

This form is submitted in triplicate.

Respectfully Submitted,

Michael F. Morgan

Registration No. 42,906

Date: September 2 4,2001
BASF Corporation
26701 Telegraph Road
Southfield, Michigan 48034-2442
(248)-948-2355

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10 1890) 9 con

PATENT COOPERATION TREA

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

3

Applicant's or agent's file reference PAT99851PCT	FOR FURTHER ACTION		cation of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/00439	International filing date (day/n 21 January 2000 (21	• •	Priority date (day/month/year) 30 January 1999 (30.01.99)	
International Patent Classification (IPC) or no CO9D 133/06	ational classification and IPC			
Applicant	BASF COATINGS	AG		
Authority and is transmitted to the ap 2. This REPORT consists of a total of This report is also accompanion been amended and are the backer (see Rule 70.16 and Section	pplicant according to Article 36. 5 sheets, including the Annexes of the Annexes	ng this cover so of the descript containing re	ion, claims and/or drawings which have	
IV Lack of unity of inv V Reasoned statement citations and explar VI Certain documents VII Certain defects in the	t of opinion with regard to novely vention at under Article 35(2) with regard nations supporting such statemen	d to novelty, in	tep and industrial applicability nventive step or industrial applicability;	
Date of submission of the demand 31 July 2000 (31.07.0		completion of	f this report March 2001 (15.03.2001)	
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authori	Authorized officer		

THIS PAGE BLANK (USPTE

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

national application No.

PCT/EP00/00439

I. Basis of tl	ne report			
1. This report	rt has been drawn of the last	on the basis of (A in this report as	Replacement sheets "originally filed"	which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):
	the international	l application as o	originally filed.	
\boxtimes	the description,	pages	1-32	, as originally filed,
		pages	<u> </u>	, filed with the demand,
		pages		, filed with the letter of,
		pages	<u>-</u>	, filed with the letter of
\boxtimes	the claims,	Nos	1-16	, as originally filed,
				, as amended under Article 19,
				, filed with the demand,
		Nos.		, filed with the letter of,
				, filed with the letter of
	the drawings,	sheets/fig		, as originally filed,
		sheets/fig	्रश्चे <u>द</u>	, as originally filed, , filed with the demand,
				, filed with the letter of,
				, filed with the letter of
	the description,	pages		
	the claims,	Nos		
	the drawings,	sheets/fig		
to go	report has been es beyond the disclo observations, if ne	sure as filed, as	ome of) the ame indicated in the S	ndments had not been made, since they have been considered Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
		·		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
 citations and explanations supporting such statement

. Statement			
Novelty (N)	Claims		YES
•	Claims	1 - 16	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1 - 16	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 16	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

DE-A-196 00 136 describes coating agents containing as component A) prepolymers having at least two ethylenically unsaturated double bonds and, as component b), compounds (for example saturated and/or unsaturated polyesters) comprising structural units according to formula I or II. Polyurethane acrylates which can be produced by first reacting some of the NCO groups of a polyisocyanate with a hydroxyalkylester of an ethylenically unsaturated carboxylic acid and then reacting the residual isocyanate groups with the chain-lengthening agent (e.g. polyol) are suitable as component A). In this way, polymers (e.g. a polyurethane) having a saturated main chain and containing ethylenically unsaturated side groups are obtained (DE'136; claims; page 5, lines 1 to 15, 22 to 25 and 35 to 40).

Since the current Claim 1 only requires a polymer A) having a saturated main chain but does not exclude unsaturated side chains, the current Claim 1 and Claims 12 to 16 are not novel with respect to DE'136 (PCT Article 33(2)).

Claims 2 to 11 are dependent claims and accordingly cannot establish novelty.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The invention has industrial applicability (PCT Article 33(4)).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

ngs.

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

- In Claim 1 the condition (i) should presumably read:
 "or both components (A) and (B)" (PCT Article 6).
- The presence of a photoinitiator of the Norrish IItype in polymer A) appears to be essential when A) does not contain any structural units I or II. This feature should be included in the main claim (PCT Article 6).
- 3. Claim 10 is unclear since no variable X is present (see also page 8 of the description).

Form PCT/IPEA/409 (Box VIII) (January 1994)

OTASU) YMAJA 39A9 SIHT

My (

VERTRAG ÜBER DE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWES DES

PCT

REC'D 2 0 MAR 2001
WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T	4
T	4

						- /	
		es Anmelders oder Anwalts	WEITERES VORG	EHFN	siehe Mittei	lung über die Übersendung des	s internationalen
PAT998						Prüfungsberichts (Formblatt Po	
Internationales Aktenzeichen Internationales Anm				edatum <i>(Ta</i>	g/Monat/Jahr)	, , ,	ʿag)
PCT/EP			21/01/2000			30/01/1999	
Internation C09D13		atentklassifikation (IPK) oder i	nationale Klassifikation ur	nd IPK			
			<u></u>				
Anmelder							
BASF C	OAT	NGS AG et al					
1. Dies Behö	er inte orde e	ernationale vorläufige Prüf rstellt und wird dem Anme	ungsbericht wurde vor elder gemäß Artikel 36	n der mit e übermitte	der internatio	nalen vorläufigen Prüfung i	beauftragten
2. Dies	er BE	RICHT umfaßt insgesamt	5 Blätter einschließlic	h dieses	Deckblatts.		
			. 77). 8 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	4.0000	Dooribland.		
	Außer	dem liegen dem Bericht A	NLAGEN bei; dabei h	andelt es	sich um Blät	ter mit Beschreibungen, Ar	nsprüchen
! E	ına/od Behör	der ∠eicnnungen, die geai de vorgenommenen Beric	ndert wurden und dies chtiaunaen (siehe Rea	em Berici el 70.16 ı	nt zugrunde l und Abschnitt	iegen, und/oder Blätter mit t 607 der Verwaltungsrichtli	vor dieser
						. To racing change in the control of	
Diese	e Anla	igen umfassen insgesamt	Blätter.				
						····	
3. Diese	er Ber	icht enthält Angaben zu fo	olaenden Punkten:				
		3					
1	⊠	Grundlage des Berichts					
11		Priorität					
III IV				eit, erfind	erische Tätig	keit und gewerbliche Anwe	ndbarkeit
V	⋈	MangeInde Einheitlichke	•	والمنافعات		ala a a afficial a discrete a a 🛨 (1717). El 1919	
v		gewerblichen Anwendba	rkeit; Unterlagen und	Sichtlich d Erklärung	jen zur Stütz	der erfinderischen Tätigkeit ung dieser Feststellung	una der
VI		Bestimmte angeführte U	nterlagen				
VII		Bestimmte Mängel der ir	nternationalen Anmeld	ung			
VIII	×	Bestimmte Bemerkunger	n zur internationalen A	nmeldun	g		
		·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				<u>.</u>
Datum der	Einreid	chung des Antrags		Datum de	er Fertigstellun	g dieses Berichts	
31/07/20	00			15.03.20	01		
Name und l	Postan	schrift der mit der internationa	alon vorläuficon	Povetie- "	obtiotor Day':	- otata	
Prüfung bea	auftrag	ten Behörde:	alen vonaungen	Bevoilma	ichtigter Bedier	nsteter	STORES MIENTEN
<u></u>	Euro	päisches Patentamt					
<i>)))</i>	D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmud				nt, S		

Tel. Nr. +49 89 2399 8512

THIS PAGE BLAMK (USPTO.

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/00439

I. Grundlage des Berichts

1	An nic	tikel 14 hin vorgeleg	rstellt auf der Grundlage (<i>Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach</i> t wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm e keine Änderungen enthalten.): I:
	1-3	32	ursprüngliche Fassung
	Pa	tentansprüche, Nr.	:
	1-1	16	ursprüngliche Fassung
2.	die unt Die	internationale Anme er diesem Punkt nic	ne: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der eldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern hits anderes angegeben ist. en der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache elt es sich um
		die Sprache der Üt Regel 23.1(b)).	persetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nacl gssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
		die Sprache der Üb ist (nach Regel 55.	persetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden 2 und/oder 55.3).
3.	Hin inte	sichtlich der in der ir ernationale vorläufige	ternationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
		in der internationale	en Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
		zusammen mit der	internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
		bei der Behörde na	chträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
		bei der Behörde na	chträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
			das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den t der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
			die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen ntsprechen, wurde vorgelegt.
I.	Aufo	grund der Änderunge	en sind folgende Unterlagen fortgefallen:
		Beschreibung,	Seiten:
		Ansprüche,	Nr.:
		Zeichnungen,	Blatt:

Organ) MNALB 3DA9 SIHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/00439

5.	Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den
	angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich
	eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bericht beizufügen).

- 6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:
- V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- 1. Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche

Nein: Ansprüche 1-16

Erfinderische Tätigkeit (ET) Ja: Ansprüche

Nein: Ansprüche 1-16

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) Ja: Ansprüche 1-16

Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken: siehe Beiblatt

WALE BLANK (USFIL

Zu Punkt V:

Die DE-A-196 00 136 beschreibt Beschichtungsmittel enthaltend als Komponente A) Präpolymere mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und als Komponente B) Verbindungen (z.B. gesättigte und/oder ungesättigte Polyester), die Struktureinheiten entsprechend der Formel I oder II aufweisen. Als Komponente A) sind Polyurethanacrylate geeignet, die herstellbar sind, indem zunächst ein Teil der NCO-Gruppen eines Polyisocyanates mit einem Hydroxyalkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit dem Kettenverlängerungsmittel (z.B. Polyol) umgesetzt werden. Auf diese Weise werden Polymere (z.B. ein Polyurethan) mit gesättigter Hauptkette erhalten, die ethylenisch ungesättigte Seitengruppen enthalten (DE'136; Ansprüche; Seite 5, Zeilen 1- 15, 22-25, 35-40).

Da vorliegender Anspruch 1 lediglich ein Polymer A) mit einer gesättigten Hauptkette verlangt, ungesättigte Seitenketten jedoch nicht ausschließt, sind vorliegender Anspruch 1 sowie die Ansprüche 12-16 gegenüber der DE'136 nicht neu (Art. 33 (2) PCT).

Die Ansprüche 2-11 sind abhängig und können dementsprechend die Neuheit nicht herstellen.

Die gewerbliche Anwendbarkeit ist gegeben (Art. 33 (4 PCT).

Zu Punkt VIII

- 1. In Anspruch 1 soll vermutlich die Bedingung (i) lauten: "...oder beide Komponenten (A) <u>und</u> (B)..." (Art. 6 PCT).
- 2. Das Vorhandensein eines Photoinitiators vom Norrish II-Typ im Polymer A) scheint dann zwingend zu sein, wenn keine Struktureinheiten I oder II in A) enthalten sind. Dieses Merkmal sollte in den Hauptanspruch aufgenommen werden (Art. 6 PCT).

OTABUI MNALIB 30A9 21HT

3. Anspruch 10 ist nicht klar, da eine Variable X nicht vorhanden ist (siehe auch Seite 8 der Beschreibung).

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C09D 133/06, 163/10, 175/16, 167/06,

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/44837

A1

DE

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

3. August 2000 (03.08.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/00439

- (81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Januar 2000 (21.01.00)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen

(30) Prioritätsdaten:

4

199 03 725.6

30. Januar 1999 (30.01

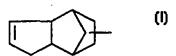
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausse BASF

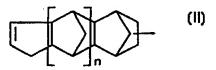
COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, D-48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

- (72) Erinder, and (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstr. 64, D-67069 Ludwigshafen (DE). PRIETO, Jorge [DE/DE]; Schlossfeld 160a, D-48308 Senden (DE).
- (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, D-40878 Ratingen (DE).

- (54). Title: BINDING AGENT MIXTURES AND THEIR USE IN COATING MATERIALS CURED BY ACTINIC RADIATION AND/OR HEAT
- (54) Bezeichnung: BINDEMITTELGEMISCHE UND IHRE VERWENDUNG IN MIT AKTINISCHER STRAHLUNG UND/ODER THERMISCH HÄRTBAREN BESCHICHTUNGSSTOFFEN





(57) Abstract

The invention relates to a binding agent mixture containing at least one polymer (A) which has a saturated main chain and is not a polyester, and at least one polyester (B) with a saturated and/or unsaturated main chain. According to the invention (i) one or both of the two components (A) or (B) present structural units of the formulas (I) and/or (II), in which n is a whole number between 1 and 10; and (ii) at least the polyester (B) which does not present structural units of the formula (I) and/or (II) contains maleic and/or fumaric acid esters in its main chain.

(57) Zusammenfassung

Bindemittelgemisch, enthaltend mindestens ein Polymer (A) mit gesättigter Hauptkette, das kein Polyester ist, und mindestens einen Polyester (B) mit gesättigter und/oder ungesättigter Hauptkette, wobei (i) eine der beiden Komponenten (A) oder (B) Struktureinheiten (I) und/oder (II) aufweist oder beide Komponenten (A) oder (B) Struktureinheiten (I) und/oder (II) aufweisen, worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet; und wobei (ii) zumindest derjenige Polyester (B), der keine Struktureinheiten (I) und/oder (II) aufweist, Maleinund/oder Fumarsäureester in seiner Hauptkette eingebaut enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	Fl	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barcados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	ТJ	Tadschikistan
BE	Beigien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	ΓL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	03	Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Котеа	PL	Polen	2,11	Zimoabwe
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 00/44837 PCT/EP00/00439

Bindemittelgemische und ihre Verwendung in mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen

Die vorliegende Erfindungen betrifft neue Bindemittelgemische und ihre Verwendung in Beschichtungsstoffen oder als Beschichtungsstoffe, welche mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbar sind. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die neuen Beschichtungsstoffe, welche die neuen Bindemittelgemische enthalten oder hieraus bestehen, und deren Verwendung für die Automobilerstlackierung, die Autoreparaturlackierung, die industrielle inklusive Coil Coating und Container Coating. Lackierung, Kunststofflackierung und die Möbellackierung. Des weiteren betrifft die Erfindung ein neues Verfahren zur Beschichtung von Substraten, bei dem die neuen Beschichtungsstoffe verwendet werden, sowie die entsprechend beschichteten Substrate.

15

20

30

10

5

insbesondere mit UV-Strahlung, Strahlung, härtbare Mit aktinischer Beschichtungsstoffe in flüssiger Form oder in Form von Pulverlacken gewinnen aus Gründen der Lösemitteleinsparung immer mehr an Bedeutung und werden immer mehr neuen Anwendungszwecken zugeführt. Ein Hauptproblem bei den bekannten mit UV-Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen ist aber die Inhibierung der Härtung an ihrer Oberfläche durch Luftsauerstoff. Dieser Inhibierung muß durch UV-Lampen mit hoher Energiedichte und eine Beschleunigung der Härtung durch Amincoinitiatoren kompensiert werden. Diese Amine führen indes häufig zu Geruchsbelästigungen und können eine

25 unerwünschte Verfärbung der Beschichtungen bewirken.

Bei UV-Pulverlacken ergeben sich zusätzlich weitere Probleme aus den widersprüchlichen Forderungen nach guter Blockfestigkeit der Pulver bei der gutem Verlauf des geschmolzenen Lackfilms. Für gute Lagerung und Blockfestigkeit sollten Glasübegangstemperatur und Schmelzpunkt möglichst 10

20

25

30

hoch sein, für guten Verlauf und die Anwendung auf thermosensiblen Substraten aber möglichst niedrig, um eine Härtungsreaktion vor der Ausbildung einer optimalen Oberflächenglätte und eine Schädigung des Substrats zu vermeiden. Zur Verbesserung der Oberflächenglätte sollte die Schmelze außerdem auch noch eine niedrige Viskosität aufweisen, und die Reaktion sollte erst nach einer Verzögerung einsetzen. Dieses Eigenschaftsprofil läßt sich jedoch mit rein thermisch härtbaren Pulverlacken, deren Härtung bekanntermaßen auf einer thermisch aktivierten Reaktionen zwischen Bindemittel und Vernetzungsmittel, z.B. zwischen einem Polyepoxydharz und einer Dicarbonsäure, beruhen, nur schwer verwirklichen, weil gleichzeitig mit dem Schmelzvorgang schon eine viskositätserhöhende Vernetzungsreaktion einsetzt. Bei mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverlacken hingegen sollte eine Trennung von Aufschmelzvorgang und Vernetzung oder Härtung möglich sein.

Bisher bekannte mit aktinischer Strahlung härtbare Pulverlacke, welche diese Erfordernisse erfüllen sollen, basieren auf Polymeren mit leicht polymerisierbaren, in der Regel acrylischen oder vinylischen, Doppelbindungen.

In den Patentschriften US-A-4,129,488 und US-A-4,163,810 werden UV-härtbare Pulverlacke mit speziellen räumlichen Anordnungen von olefinisch ungesättigten Polymeren beschrieben. Hierbei besteht das Bindemittel aus einem Epoxid-Polyester-Polymer, bei denen das Epoxid-Addukt in der Weise räumlich angeordnet wird, daß es mittels einer linearen Polymerkette in räumlicher Entfernung von dem Polyester-Addukt angeordnet ist. Das Polymer enthält zusätzlich einen chemisch gebundenen Photoinitiator.

In den europäischen Patentschriften EP-A-0 650 978, EP-A-0 650 979 und EP-A-0 650 985 werden Copolymerisate beschrieben, deren wesentlicher Bestandteil ein verhältnismäßig hoher Anteil an Methacrylatmonomeren ist. Die Copolymerisate können als Bindemittel für UV-härtbare Pulverlacke verwendet

WO 00/44837 PCT/EP00/00439

3

werden und zeichnen sich durch eine relativ enge Molekulargewichtsverteilung aus.

Aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 410 242 sind Bindemittel für UV-härtbare Pulverlacke bekannt, welche aus Polyurethanen bestehen, die bestimmte (Meth)Acryloylgruppen aufweisen. Diese Polyurethane können ohne Vernetzungsmittel oder Peroxide vernetzt werden und sind daher lagerstabil. Für die Vernetzung mittels UV-Strahlung sind indes Photoinitiatoren erforderlich. Die Polyurethane können auch im Gemisch mit festen ungesättigten Polyestern verwendet werden.

10

15

30

Des weiteren sind aus der europäischen Patentschriften EP-A-0 636 6691 UV-härtbare Pulverlacke bekannt, welche ein Gemisch aus ungesättigten Polymeren (Bindemittel) und ungesättigten Vernetzungsmitteln enthalten. Als Bindemittel werden insbesondere ungesättigte Polyester und ungesättigte Polyacrylate, welche Cyclopentadien enthalten können, und als Vernetzungsmittel Polyurethane, welche Vinylether-, Vinylester- oder (Meth)Acryloylgruppen aufweisen, genannt.

Diese bekannten mit UV-Strahlung härtbaren Pulverlacke weisen Probleme auf,
die sich sich aus der thermischen Empfindlichkeit der hierin verwendeten
polymerisierbaren Doppelbindungen ergeben. Diese thermische Empfindlichkeit
führt dazu, daß durch die Herstellung, die in der Regel in einem Lösemittel
erfolgt, durch die Entfernung des Lösemittels und durch die in wiederholten
Schmelzeprozessen durchzuführende Pulverlackkonfektionierung ein Verlust an
Reaktivität und eine partielle Vernetzung resultiert.

Besonders die Entfernung des Lösemittels ist kritisch, weil zum einen schon geringe Anteile an Restlösemittel die Blockfestigkeit der Pulver erheblich beeinträchtigen, energische thermische Trocknungsverfahren andererseits aber häufig zu einer thermischen Vorvernetzung der Doppelbindungen führen. So wird

WO 00/44837 PCT/EP00/00439

4

z.B. in der europäischen Patentschrift EP-A-0 585 742 vorgeschlagen, ein acrylisch ungesättigtes Polyurethan, das in einem Lösemittel aufgebaut wird, stark mit Aceton zu verdünnen, dann mit viel Wasser auszufällen und bei Raumtemperatur zu trocknen, was indes ein unverhältnismäßig aufwendiges Verfahren darstellt, das überdies einen hohen Anteil an Abfallprodukten liefert.

Weiterhin weisen die bekannten ungesättigten Bindemittel eine merkliche Vernetzungsaktivität schon im festen Zustand, z.B. als konfektionierte UV-Pulverlacke, unter Raumlicht auf, weshalb sie nur unter gefiltertem Licht gehandhabt werden können.

bei Schmelzetemperatur vorliegenden Erfindung ist es, Aufgabe der Beschichtungsstoffe, insbesondere Pulverlacke, zur niedrigviskose, stabile Verfügung zu stellen, die trotzdem eine hohe Reaktivität bei Einwirkung aufweisen. Die UV-Licht. insbesondere Strahlung, aktinischer Beschichtungsstoffe, insbesondere die Pulverlacke, sollen des weiteren in üblichen Lackschichtdicken und an der Luft eine gute Vernetzungsstabilität bei Schmelzetemperatur aufweisen, die zur Ausbildung eines guten Verlaufs führt. Außerdem sollen sie eine hohe Reaktivität bei Einwirkung aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Licht, im Bereich der Schmelztemperatur aufweisen, was für eine kombinierte Härtung durch Wärme und aktinischer Strahlung, insbesondere sollen sie eine geringe Nicht zuletzt ist. notwendig UV-Licht, Lichtempfindlichkeit im nicht geschmolzenen Zustand haben, damit sie ohne Vernetzungsgefahr unter üblicher Raumbeleuchtung gehandhabt werden können.

25

20

5

10

15

Demgemäß wurde das neue Bindemittelgemisch gefunden, enthaltend

(A) mindestens ein Polymer mit gesättigter Hauptkette, das kein Polyester ist, und

(B) mindestens einen Polyester mit einer gesättigten und/oder ungesättigten Hauptkette,

wobei

5

(i) eine der beiden Komponenten (A) oder (B) Struktureinheiten I und/oder II aufweist oder beide Komponenten (A) oder (B) Struktureinheiten I und/oder II aufweisen,

(I)

10

(II), worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet;

15

und wobei

zumindest derjenige Polyester (B), der keine Struktureinheiten I und/oder
 II aufweist, Malein- und/oder Fumarsäureester in seiner Hauptkette
 eingebaut enthält.

Im folgenden wird das neue Bindemittelgemisch als "erfindungsgemäßes Bindemittelgemisch" bezeichnet.

Des weiteren wurden neue Beschichtungsstoffe, insbesondere Pulverlacke, gefunden, welche mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbar sind,

WO 00/44837 PCT/EP00/00439

6

welche das erfindungsgemäße Bindemittelgemisch enthalten oder hieraus bestehen.

Im folgenden werden die neuen Beschichtungsstoffe als "erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe" oder "erfindungsgemäße Pulverlacke" bezeichnet.

Nicht zuletzt wurde ein neues Verfahren zur Beschichtung von Substraten gefunden, bei dem man die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe oder Pulverlacke verwendet.

10

15

20

25

5

Die erfindungsgemäßen Bindemittelgemische bzw. Beschichtungsstoffe sind mit aktinischer Strahlung, vorzugsweise Elektronenstrahlen und UV-Licht, insbesondere aber UV-Licht, härtbar. Auch die Härtung zu einem B-Zustand, d.h. einem teilgehärteten Zustand, bei dem die Härtung unterbrochen ist und später wieder gestartet werden kann, ist ohne Probleme möglich.

Die erfindungsgemäßen Bindemittelgemische bzw. Beschichtungsstoffe sind als Lösungen oder Dispersionen in organischen Lösemitteln oder in Wasser wie bekannte Lacke anwendbar. Außerdem sind ausgewählte Bindemittelgemische, ggf. nach Zugabe von Peroxydstartern auch rein thermisch durch Einbrennen härtbar.

Eine spezielle und bevorzugte Anwendung finden die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe als Pulverlacke. Die erfindungsgemäßen Pulverlacke zeichnen sich durch eine geringe thermische Empfindlichkeit, kurze Härtungszeiten bei kombinierter Anwendung von Wärme und UV-Licht, eine gute Blockfestigkeit bei der Lagerung und eine sehr gute Oberflächenglätte der daraus erhaltenen Beschichtungen oder Lackierungen aus.

WO 00/44837

Die erfindungsgemäße Bindemittelgemische und Beschichtungsstoffe sind im wesentlichen frei von thermisch leicht polymerisierbaren Doppelbindungen, weisen eine hohe Stabilität gegen thermische Belastung und Luftsauerstoff auf und sind dennoch bei Einwirkung von aktinischer Strahlung wie Elektronenstrahlen oder bevorzugt UV-Licht, insbesondere bei gleichzeitigem Erwärmen, überraschenderweise mit hoher Reaktivität vernetzbar. Desweiteren haben sie bei Raumtemperatur bei üblicher Raumbeleuchtung nur eine geringe Lichtempfindlichkeit, so daß sie ohne besondere Schutzmaßnahmen gehandhabt werden können.

10

15

5

Es ist ein weiterer besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Bindemittelgemische oder Beschichtungsstoffe, daß sie problemlos mit Stoffen kombiniert werden können, welche leicht polymerisierbare Doppelbindungen, insbesondere acrylische oder vinylische Doppelbindungen, aufweisen, um sie speziellen Anwendungszwecken anzupassen.

Der erste wesentliche Bestandteile des erfindungsgemäßen Bindemittelgemischs ist mindestens ein Polymer (A) mit gesättigter Hauptkette, das kein Polyester ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Polymer (A) auch eine vergleichsweise niedermolekulare Verbindung oder ein Oligomer (A) zu verstehen, wenn diese ein Eigenschaftsprofil aufweisen, das ihrer Verwendung in dem erfindungsgemäßen Bindemittelgemisch nicht entgegensteht. Insbesondere müssen sie fest sein. Erfindungsgemäß sind indes Polymere (A) von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

Das Polymer (A) kann mindestens eine Struktureinheit I und/oder II enthalten.

Diese Struktureinheiten I und/oder II können in Form der Struktureinheit V

(V), worin die Variable X für ein Sauerstoffatom oder einer NH-Gruppe, insbesondere aber ein Sauerstoffatom, steht;

5

und die Struktureinheit II in Form der Struktureinheiten VI

10

20

(VI), worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet und die Variable X die vorstehend angegebene Bedeutung hat;

eingebaut sein.

Geeignete Ausgangsverbindungen für die Einführung dieser Struktureinheiten V und VI sind die Maleinsäure- und Fumarsäurehalbester von monomerem oder 15 oligomeren Dihydrodicyclopentadienol.

Enthält das Polymer (A) keine Struktureinheit I oder II, sind hierin zwingend kovalent gebundene Photoinitiatoren vom Norrish II-Typ als Seitengruppen und/oder Endgruppen enthalten. Photoinitiatoren dieser Art sind üblich und bekannt. Ihr Wirkungsmechanismus beruht auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten. Beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen. Ein Beispiel für einen geeigneten 25

10

15

erfindungsgemäß zu verwendenden Photoinitiator dieser Art ist 4-Hydroxybenzophenon.

Im folgenden werden die kovalent gebundenen Photoinitiator-Seitengruppen und
-Endgruppen vom Norrish II-Typ der Kürze halber als "Photoinitiatorgruppen II"
bezeichnet.

Erfindungsgemäß sind Polymere (A), welche sowohl mindestens eine Struktureinheit I und/oder II sowie mindestens eine Photoinitiatorgruppe II enthalten, besonders vorteilhaft und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

Als Polymere (A) kommen insbesondere Polyacrylate, Polyurethane, Polyether und Polyepoxide in Betracht. Sie können einzeln oder als Gemisch verwendet werden. Erfindungsgemäß sind die Polyacrylate, die Polyurethane und die Polyepoxide von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet. Von diesen sind die Polyacrylate besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet.

- Der Begriff "Polyurethane" umfaßt dabei auch Stoffe deren Hauptketten nicht nur über Urethanbindungen verknüpft sind, sondern auch Stoffe die Ester oder Etherkettenglieder aufweisen, d.h. die sog. Polyesterurethane und Polyetherurethane.
- Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) können in bekannter Weise aus polyfunktionellen Isocyanaten und Verbindungen, welche mit Isocyanaten reaktive Gruppen enthalten, sowie aus
 - Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I und/oder V,
- 30 Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit II und/oder VI

und/oder

 Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I und/oder V und mindestens einer Struktureinheit II und/oder VI, wobei diese Verbindungen jeweils mindestens eine mit Isocyanaten reaktive Gruppe enthalten,

und/oder aus

5

15

20

- Verbindungen, welche mindestens eine Photoinitiatorgruppe und mindestens eine mit Isocyanaten reaktive Gruppe aufweisen,

erhalten werden.

Die Struktureinheit I bzw. V kann dabei eingeführt werden durch Mitverwendung z.B. Dihydrodicyclopentadienol oder seinem Maleinsäure-Fumarsäurehalbester. Die Struktureinheit II bzw. VI kann in entsprechender Weise durch Mitverwendung von oligomerem Dihydrodicyclopentadienol oder seinem Maleinsäureund Fumarsäurehalbester eingeführt werden. Die Photoinitiatorgruppe II kann beispielsweise durch Mitverwendung von 4-Hydroxybenzophenon und/oder Benzophenontetracarbon-säureverbindungen eingeführt werden. Werden dabei mit Isocyanat polyfunktionell reaktive Verbindungen mitverwendet, so werden Polymere oder Oligomere gebildet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyepoxide (A) werden erhalten aus an sich bekannten und am Markt erhältlichen Epoxidharzen, z.B. vom Typ der Bisphenol A-Epoxidharze, durch Reaktion mit

- Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I und/oder V,
- Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit II und/oder VI
- 30 und/oder

PCT/EP00/00439

Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I und/oder V und mindestens einer Struktureinheit II und/oder VI, wobei diese Verbindungen jeweils mindestens eine mit Epoxiden reaktive Gruppe enthalten,

5

und/oder aus

Verbindungen, welche mindestens eine Photoinitiatorgruppe und mindestens eine mit Epoxiden reative Gruppe aufweisen.

10

15

20

Die Struktureinheit I bzw. V kann dabei eingeführt werden durch Mitverwendung und seinem Maleinsäureoder Dihydrodicyclopentadienol z.B. Fumarsäurehalbester. Die Struktureinheit II bzw. VI kann in entsprechender Weise durch Mitverwendung von oligomerem Dihydrodicyclopentadienol oder seinem Maleinsäure- und Fumarsäurehalbester eingeführt werden. Photoinitiatorgruppe II kann beispielsweise durch Mitverwendung von 4-Benzophenontetracarbonsäure, oder Hydroxybenzophenon Benzophenontetracarbonsäureanhydride, Benzophenontetracarbonsäureester und Benzophenontetracarbonsäureamid eingeführt werden. Werden dabei mit Epoxyd polyfunktionell reaktive Stoffe oder polymere Epoxydharze mitverwendet, so werden Polymere oder Oligomere gebildet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyacrylate (A) sind vorzugsweise copolymere Poly(meth)acrylate, welche mindestens ein (Meth)Acrylat-, ein Cinnamatmonomer, insbesondere ein und/oder 25 Ethacrylat-(Meth)Acrylatmonomer, das mindestens eine Struktureinheit I und/oder V Maleinsäuredie und/oder aufweist, und/oder VI und/oder II oligomerem und monomerem von Fumarsäurehalbester Dihydrodicyclopentadienol; weitere (Meth)Acrylsäureester; sowie gegebenenfalls Monomere ungesättigte olefinisch copolymerisierbare hiermit 30 weitere

12

einpolymerisiert enthalten. An Stelle der Struktureinheiten I, V, II und/oder VI oder zusätzlich zu diesen können die Polyacrylate (A) mindestens eine Photoinitiatorgruppe II enthalten. Als (Meth)Acrylatmonomer, das mindestens eine Struktureinheit I und/oder V und/oder II und/oder VI aufweist, wird erfindungsgemäß Dihydrodicyclopentadienylacrylat besonders bevorzugt verwendet.

Die Photoinitiatorgruppe II kann eingeführt werden über mit (Meth)Acrylaten und/oder nach ungesättigte, vor copolymerisierbare, ethylenisch Wasserstoffabstraktion Polymerisation im triplet-angeregten Zustand zur teilaromatische Verbindungen wie aromatische oder befähigte, copolymerisierbare Abkömmlinge des Benzophenons und Stoffe, wie sie in dem Patentschriften EP-A-0 486 897, DE-A-38 20 463 und DE-A-40 07 318 beschrieben sind. Hierbei handelt es sich um Verbindungen, welche sich von oder welche ableiten teilaromatischen Ketonen aromatischen oder Thioxanthonstrukturen aufweisen.

Die Photoinitiatorgruppe II kann desweiteren eingeführt werden über die polymeranaloge Umsetzung von Epoxid-Seitengruppen, wie sie durch Einpolymerisieren von Glycidylmethacrylat erhalten werden, mit geeigneten Photoinitiatoren wie 4-Hydroxybenzophenon.

Die Photoinitiatoren II sind in den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyacrylate (A) vorteilhafterweise in Mengen von 5 bis 80, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polyacrylat (A), enthalten. Ihr Anteil wird aus Kostengründen so niedrig wie möglich gehalten. Sie beeinflussen stark die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Bindemittelgemische. Der Anteil, der für den jeweiligen Verwendungszweck optimal ist, kann deshalb vom Fachmann anhand einfacher Vorversuche ermittelt werden.

5

10

15

20

25

WO 00/44837

Eine bevorzugte Methode zur Herstellung dieser Polyacrylate (A) ist die lösemittelfreie, radikalische Substanzpolymerisation im gerührten Reaktor gegebenenfalls unter Druck oder besonders bevorzugt in kontinuierlichen Durchlaufreaktoren, bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur der gebildeten Polymeren, bevorzugt oberhalb 140°C. Bei dieser Methode erhält man niedrigem Molekulargewicht und mit Polyacrylate (A) bei Pulverlacken wegen Molekulargewichtsverteilung, was des daraus resultierenden engeren Schmelzbereiches und der niedrigeren Schmelzviskosität sehr erwünscht ist. Weiter entfällt bei der Substanzpolymerisation die Entfernung eines Hilfslösemittels und es ist möglich Pigmente und Lackhilfsmittel direkt in die Schmelze einzuarbeiten, wobei die sehr gute Thermostabilität der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyacrylate (A) vorteilhaft ist.

Ebenfalls erfindungsgemäß sind aber auch im Lösemittel, oder nach der genannten lösemittelfreien Technologie hergestellte, acrylisch ungesättigte Polyacrylate (A), die z.B. durch Reaktion von (Meth)Acrylsäure mit copolymerisiertem Glycidyl(meth)acrylat erhältlich sind, wobei allerdings die größere Thermoempfindlichkeit bei der Aufarbeitung und der Pulverkonfektionierung beachtet werden muß.

20

10

15

Beispiele geeigneter (Co)Polymerisationsverfahren für die Herstellung der Acrylatcopolymerisat (A1) werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, WO 95/27742 oder WO 82/02387 beschrieben.

25

30

Vorteilhaft sind Taylorreaktoren.

Taylorreaktoren, die der Umwandlung von Stoffen unter den Bedingungen der Taylorströmung dienen, sind bekannt. Sie bestehen in wesentlichen aus zwei koaxialen konzentrisch angeordneten Zylindern, von denen der äußere feststehend

ist und der innere rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den Spalt der Zylinder gebildet wird. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit ω_i des Innenzylinders treten einer Reihe unterschiedlicher Strömungsformen auf, die durch eine dimensionslose Kennzahl, die sogenannte Taylor-Zahl Ta, charakterisiert sind. Die Taylor-Zahl ist zusätzlich zur Winkelgeschwindigkeit des Rührers auch noch abhängig von der kinematischen Viskosität v des Fluids im Spalt und von den geometrischen Parametern, dem äußeren Radius des Innenzylinders r_i , dem inneren Radius des Außenzylinders r_a und der Spaltbreite d, der Differenz beider Radien, gemäß der folgenden Formel:

10

15

20

25

Ta =
$$\omega_i r_i d v^{-1} (d/r_i)^{1/2}$$
 (I)
mit d = $r_a - r_i$.

Bei niedriger Winkelgeschwindigkeit bildet sich die laminare Couette-Strömung, eine einfache Scherströmung, aus. Wird die Rotationsgeschwindigkeit des Innenzylinders weiter erhöht, treten oberhalb eines kritischen Werts abwechselnd entgegengesetzt rotierende (kontrarotierende) Wirbel mit Achsen längs der Umfangsrichtung auf. Diese sogenannten Taylor-Wirbel sind rotationssymmetrisch und haben einen Durchmesser, der annähernd so groß ist wie die Spaltbreite. Zwei benachbarte Wirbel bilden ein Wirbelpaar oder eine Wirbelzelle.

Dieses Verhalten beruht darauf, daß bei der Rotation des Innenzylinders mit ruhendem Außenzylinder die Fluidpartikel nahe des Innenzylinders einer stärkeren Zentrifugalkraft ausgesetzt sind als diejenigen, die weiter vom inneren Zylinder entfernt sind. Dieser Unterschied der wirkenden Zentrifugalkräfte drängt die Fluidpartikel vom Innen- zum Außenzylinder. Der Zentrifugalkraft wirkt die Viskositätskraft entgegen, da bei der Bewegung der Fluidpartikel die Reibung überwunden werden muß. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit zu, dann nimmt

15

auch die Zentrifugalkraft zu. Die Taylor-Wirbel entstehen, wenn die Zentrifugalkraft größer als die stabilisierende Viskositätskraft wird.

Bei der Taylor-Strömung mit einem geringen axialen Strom wandert jedes Wirbelpaar durch den Spalt, wobei nur ein geringer Stoffaustausch zwischen benachbarten Wirbelpaaren auftritt. Die Vermischung innerhalb solcher Wirbelpaare ist sehr hoch, wogegen die axiale Vermischung über die Paargrenzen hinaus nur sehr gering ist. Ein Wirbelpaar kann daher als gut durchmischter Rührkessel betrachtet werden. Das Strömungsystem verhält sich somit wie ein ideales Strömungsrohr, indem die Wirbelpaare mit konstanter Verweilzeit wie ideale Rührkessel durch den Spalt wandern.

10

15

20

25

30

Erfindungsgemäß von Vorteil sind hierbei Taylorreaktoren mit einer äußeren Reaktorwand und einem hierin befindlichen konzentrisch oder exzentrisch angeordneten Rotor, einem Reaktorboden und einem Reaktordeckel, welche zusammen das ringspaltförmige Reaktorvolumen definieren, mindestens einer Vorrichtung zur Zudosierung von Edukten sowie einer Vorrichtung für den Produktablauf, wobei die Reaktorwand und/oder der Rotor geometrisch derart gestaltet ist oder sind, daß auf im wesentlichen der gesamten Reaktorlänge im Reaktorvolumen die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt sind, d.h., daß sich der Ringspalt in Durchflußrichtung verbreitert.

Die Auswahl der zu kombinierenden Monomeren erfolgt nach den Ansprüchen der vorgesehenen Verwendung, so daß die durch aktinische Strahlung, insbesondere UV-Licht, ausgehärteten Beschichtungsstoffe den gestellten Anforderungen genügen. Die Grundprinzipien bei der Auswahl und Mischung Basiseigenschaften Einstellung von zur von Monomeren Beschichtungen, hergestellten und den hiermit Beschichtungsstoffen insbesondere Lacke, sind dem Polymerchemiker und Lackfachmann bekannt.

16

Diese Anforderungen können recht unterschiedlich sein, z.B. werden für klare Decklacke von Metallic-Lackierungen bei Automobilen höchste Vergilbungs- und Witterungsbeständigkeit, Kratzfestigkeit und Glanzhaltung bei hoher Härte gefordert. Bei einem Coil Coating-Lack, d.h. einem Lack mit dem Blechbahnen lackiert, dann aufgewickelt und später unter Verformung weiterverarbeitet werden, kommt es auf höchste Elastizität und Haftung an.

Auch der Preis der Monomeren kann ein Auswahlkriterium sein, wenn für bestimmte Anwendungen zwar keine hohe Qualität der Lackierungen, dafür aber ein niedriger Preis gefordert wird.

die Glasübergangstemperatur und die Härte, die So kann z.B. Erweichungstemperatur der Polyacrylate (A) erhöht werden durch höhere Anteile an "harten" Monomeren, wie z.B. Styrol oder den (Meth)Acrylaten von C1- bis C3-Alkoholen, während z.B. Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder Tridecylacrylat als "weiche" Monomere diese Temperaturen erniedrigen, dafür aber die Elastizität verbessern. Weiter ist auch bekannt, daß untergeordnete Anteile an einpolymerisierter (Meth)Acrylsäure oder einpolymerisiertem (Meth)Acrylamid die Haftung verbessern.

20

10

15

Auch die Einflüsse des Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung, die Steuerung der Polymerisation durch Regler, Temperaturführung und Katalysatorauswahl sind dem Fachmann bekannter Stand der Technik.

25

30

Beispiele geeigneter Monomere zum Aufbau von Polyacrylaten (A) sind die Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit aliphatischen, cykloaliphatischen, araliphatischen und aromatischen Alkoholen mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth-)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, tert.-

Isoamyl(meth)acrylat, Amyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Undecyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Methylcyclohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat oder Furfuryl(meth)acrylat; die Ester der 3-5 Phenylacrylsäure und deren verschiedenen Isomerieformen, z.B. Methylcinnamat, Cyclohexylcinnamat, Benzylcinnamat, Ethylcinnamat, Butylcinnamat, Isoamylcinnamat, Tetrahydrofurfurylcinnamat oder Furfurylcinnamat; Acrylamid, Methacrylamid, Methylolacrylamid oder Methylolmethacrylamid; Acrylsäure, Methacrylsäure oder 3-Phenylacrylsäure; Hydroxyalkyl(meth)acrylate 10 Butylglykolmono(meth)acrylat oder Ethylglykolmono(meth)acrylat, Glycolether(meth)acrylate wie Hexandiolmono(meth)acrylat; Ethyloxyethylglykolmono(meth)acrylat, Methoxyethylglykolmono(meth)acrylat, oder Butyloxyethylglykolmono(meth)acrylat Glycidylacrylat oder Phenyloxyethylglykolmono(meth)acrylat; 15 Glycidylmethacrylat; oder Amino(meth)acrylate wie 2-Aminoethyl(meth)acrylat.

Als weitere Comonomere kommen radikalisch copolymerisierbare Monomere wie Styrol, 1-Methylstyrol, 4-tert.Butylstyrol oder 2-Chlorstyrol; Vinylester von Fettsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Vinylacetat oder Vinylpropionat; Kohlenstoffatomen, 20 Alkanolen mit 2 bis Vinylether von Vinylisobutylether; Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid; Vinylalkylketone; Diene wie Butadien oder Isopren; sowie Ester der Malein- und Crotonsäure in Betracht. Geeignete Coonomere sind auch cyclische Vinylverbindungen wie Vinylpyridin, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Vinylimidazol, 5-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylpyrrolidon. Auch allylisch ungesättigte Comonomere können eingesetzt werden, wie z.B. Allylalkohol, Allylalkylester, Monoallylphthalat oder Allylphthalat. Weiter kommen auch Acrolein und Methacrolein und polymerisierbare Isocyanate in Betracht.

25

20

WO 00/44837

5

10

15

20

Von besonderer Bedeutung sind die Comonomere, die besonders leicht abstrahierbare Wasserstoffatome enthalten; insbesondere Comonomere mit folgenden Gruppen: Isoalkylgruppen mit 3 bis 12 C-Atomen wie Isopropyl-, Isobutyl- oder Ethylhexylgruppen; Aminoisoalkygruppen mit 3 bis 12 C-Atomen wie Diisopropylaminoethyl- oder N-Isobutyl-isopropyl-aminoalkylgruppen; Cycloisoalkygruppen mit 5 bis 8 C-Atomen wie Methylcyklohexyl-, Isopropylcyklohexyl-, Cycloalkyl-, Furfuryl- Tetrahydrofurfuryl-, p-Menthyl-, Terpin- und Thymolgruppen. Besonders geeignet sind auch Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Isobornylethacrylat, Isobornylcinnamat, Adamantanacrylat, Adamantanmethacrylat, Adamantanethacrylat sowie Adamantancinnamat in den verschiedenen Isomerieformen. Anteile dieser Comonomere erhöhen die Lichtempfindlichkeit der Polymerisate.

Comonomere, die außer der Doppelbindung noch weitere funktionelle Gruppen tragen, können für eine zusätzliche thermisch aktivierbare Vernetzungsreaktion verwendet werden und sind dann in Anteilen von 1 bis 60 Gew.-% der Comonomermischungen vorhanden. In der Regel werden sie aber in untergeordneten Mengen eingesetzt und verbessern dann z.B. die Haftung, die elektrostatische Aufladbarkeit, das Fließverhalten der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel und die Oberflächenglätte der erfindungsgemäßen Beschichtungen. Abkömmlinge der 3-Phenylacrylsäure verbessern weiter als eingebaute Stabilisatoren die Witterungsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere der Lackierungen.

25 Maleinsäureanhydrid ist in Anteilen mit (Meth)Acrylaten und Styrol copolymerisierbar; die entsprechenden Copolymerisate addieren Wasser und Dicyclopentadien. Diese Addukte sind ebenfalls als Polyacrylate (A) geeignet.

Weitere Polymeren (A), insbesondere Polyether, werden allgemein erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von funktionellen Polymeren mit Verbindungen die

20

25

30

Struktureinheiten I und/oder II und/oder Photoinitiatoren aufweisen und mit den funktionellen Gruppen der Polymeren reagieren können.

Verbindungen, welche die Struktureinheiten V und/oder VI enthalten, werden erhalten über die bekannte Addition von Dicyclopentadien (DCPD) und Wasser 5 Anhydride von Di- oder Tetracarbonsäuren, besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid. Dabei ist die Acidität der Carboxylgruppen, die nach der Addition von einem Mol DCPD pro Anhydrid der Estergruppe benachbart steht, so abgeschwächt, daß beim Versuch der weiteren Addition von DCPD in Anteilen Oligostrukturen (Struktureinheiten II) gebildet werden. Oligo-DCPD-10 Gemische erhält man auch durch Polycycloaddition von Cyclopentadien unter Druck bei Temperaturen zwischen 170° und 300°C. Diese können destillativ aber direkt mit bevorzugt werden sie werden, aufgearbeitet Maleinsäureanhydrid und Wasser zu Mischungen von Verbindungen, welche die Struktureinheiten V und/oder VI enthalten, umgesetzt. 15

Veresterung diese Carbonsäuren mit z.B. polyfunktionellen Hydroxylverbindungen, insbesondere übliche und bekannte Polyether-Polyole, führt zu Polymeren (A), insbesondere Polyethern (A), mit den Struktureinheiten I bzw. V und/oder II bzw. VI.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyester (B) sind an sich bekannte, feste, die bekannte die durch Polyester ungesättigte und/oder gesättigte Polykondensation von gesättigten und/oder ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Anhydriden, und mehrwertigen Alkoholen erhalten werden. Polyester (B) haben üblicherweise einen Schmelzpunkt von 50 bis 200°C, vorzugsweise von 70 bis 120°C, und weisen im allgemeinen eine möglichst niedrige Schmelzviskosität auf. Sie können noch freie Hydroxyl- und Säuregruppen aufweisen, mit Hydroxylzahlen von 5 - 150 und Säurezahlen von 2 bis 80 mg KOH/g.

5

15

Oft ist es auch vorteilhaft, von den Estern der Carbonsäuren auszugehen und die Polyester durch Umesterung bei höheren Temperaturen zu erzeugen, weil solche Umesterungen in einigen Fällen leichter und schneller ablaufen als die direkte Veresterung. Weiter können durch (Mit)Verwendung von mehrfachfunktionellen Aminen auch Polyester mit Amidstrukturen erhalten werden. Auch die Mitverwendung monofunktioneller Einsatzstoffe ist möglich, z.B. um das Molekulargewicht zu regulieren.

Wenn im Polymer (A) Struktureinheiten I bzw. V und/oder II bzw. VI enthalten sind, müssen diese Struktureinheiten in den Polyestern (B) nicht vorhanden sein.

Werden diese Struktureinheiten indes nicht verwendet, ist es erfindungsgemäß obligatorisch, daß die Polyester (B) Malein- und/oder Fumarsäureester in ihren Hauptketten eingebaut enthalten.

Erfindungsgemäß von Vorteil sind jedoch Polyestern (B) mit den Struktureinheiten I und/oder II.

Bevorzugt und leicht zugänglich sind die esterartigen DCPD-Addukte an Polycarbonsäuren, wodurch als Sonderfall der Struktureinheiten II und IV resultieren:

25 **(III)**

(IV), worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet.

Besonders leicht zugänglich sind die vorstehend beschriebenen Addukte von Maleinsäureanhydrid und Wasser an DCPD. Durch die Mitverwendung solcher Addukte werden besonders bevorzugte ungesättigte Polyester (B) erhalten.

Des weiteren ist Dihydrodicyclopentadienol VII kommerziell verfügbar und kann 10 beim Aufbau der Polyester (B) mitverwendet werden, wodurch ebenfalls die Struktureneinheiten I und II eingeführt werden.

15 **(VII)**

20

25

Beispiele weiterer geeigneter Einsatzstoffe für die Herstellung der Polyester (B) Tetrahydrophthalsäure, Phthalsäureisomere, Korksäure, Adipinsäure, sind Hexahydrophthalsäure, Fumarsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Trimellithsäure oder Pyromellithsäure; Polyethylenglykole, Propylenglykol, Polypropylenglykole, Ethylenglykol, Butandiolisomere, Hexandiol, Neopentyl-glykol, Timethylolpropan, Glyzerin, Pentaerythrit, Bisphenol A oder hydriertes Bisphenol A; OH-polyfunktionelle Polybutadienen oder hydroxylgruppenmodifizierte wie Polymere Epoxdharze; und Polyurethanpräpolymere hydroxylgruppentragende polyfunktionelle Naturstoffe oder deren Folgeprodukte wie Leinölfettsäure, Dimer- und Polymerleinölfettsäure, Rizinusöl, Rizinusölfettsäure. Von Bedeutung sind auch alkoxylierte hydroxyfunktionelle Verbindungen wie die Ethoxylierungs- und Propoxylierungsprodukte der genannten Polyole. Weiter ist auch die Einführung von Amid- und Imidstrukturen gemäß DE-A-157 00 273 und DE-A-172 00 323 in Polyester (B) bekannter Stand der Technik.

Die Einführung der Struktureinheiten I bzw. V und/oder II bzw. VI erfolgt bevorzugt durch Mitverwendung der vorstehend beschriebenen sauren Ester bei der Polykondensation.

10

15

20

5

WO 00/44837

Weiter ist es möglich Polyester mit einem Überschuß von Säure herzustellen und diese dann mit DCPD umzusetzen. Für einen hohen Umsatz ist dabei in der Regel die Verwendung von Katalysatoren z.B. Bortrifluoritetherat notwendig. Bei höheren Temperaturen und Druck werden dabei auch Oligo-DCPD-Strukturen (Struktureinheit II) gebildet.

Enthalten die Polyester (B) bei dieser Umsetzung Doppelbindungen in der Polymerkette, z.B. als Maleinsäure- oder Fumarsäureester, so werden durch Pfropfung mit Cyclopentadien Endomethylentetrahydrophthalsäurestrukturen VIII erzeugt.

25 **(VIII)**

Von besonderer Bedeutung sind auch Polyester (B) gemäß der DE-A-43 21 533, die unter Mitverwendung von hydroxyfunktionellen Allylethern erhalten werden

5

und eine besonders hohe Photoempfindlichkeit aufweisen. Weiter von Bedeutung gebliebene Polykondensation frei der bei Polyester **(B)** deren bevorzugt Epoxydverbindungen, ungesättigten mit Carboxylgruppen Glycidyl(meth)acrylat, umgesetz werden; auch diese Maßnahme erhöht die Photoempfindlichkeit.

Der Einbau von Photoinitiatorgruppen II in die Polyester (B) ist möglich z.B. Benzophenontetracarbonsäure, von Mitverwendung durch Benzophenontetracarbonsäureanhydrid oder Benzophenontetracarbonsäureester oder 4-Hydroxybenzophenon bei der Polykondensation. Bevorzugt ist es hierbei, 10 mit einem Überschuß von Hydroxylvebindungen zunächst hydroxylterminierte diese mit und herzustellen Polyestervorstufen Dabei werden die Benzophenontetracarbonsäureanhydrid umzusetzen. Benzophenonstrukturen kettenständig in die Polyester (B) eingebaut und Carboxylgruppen erzeugt. Ebenfalls bevorzugt ist es, diese Carboxylgruppen dann 15 bevorzugt Glycidyl(meth)acrylat, Epoxydverbindungen, mit ungesättigten umzusetzen.

Der Aufbau der Polyester (B), welche speziellen Anforderungen z.B. an Härte,
20 Elastizität, Viskosität oder Erweichungspunkt genügen, erfolgt nach den dem
Fachmann bekannten Regeln durch Auswahl der Aufbaukomponenten und
Einstellung des Kondensationsgrades.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, insbesondere die erfindungsgemäßen Pulverlacke, werden durch Mischung der Polymeren (A) und (B) im Mengenverhältnis von 99,5: 0,5 bis 0,5:9 9,5 erhalten. Bevorzugt sind Mengenverhältnisse von 90: 10 bis 50: 50 und besonders bevorzugt von 80: 20 bis 60: 40.

24

Zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können die üblichen Photoinitiatoren (mit)verwendet werden, auch wenn Photoinitiatorgruppen II in den erfindungsgemäßen Bindemittelgemischen enthalten sind. Bevorzugt ist indes die Verwendung der Photoinitiatorgruppen II.

Weiter können die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, insbesondere die erfindungsgemäßen Pulverlacke, übliche und bekannte Lackinhaltsstoffe, wie Verlaufshilfsmittel, UV-Stabilisatoren, Entgasungshilfsmittel (z.B. Benzoin) oder Farb- und Füllstoffe enthalten. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, insbesondere der erfindungsgemäßen Pulverlacke, erfolgt nach den bekannten Technologien bevorzugt im Extruder. Dabei ist die sehr gute Thermostabilität der erfindungsgemäßen Bindemittelgemische ein erheblicher Vorteil, weil keine Gefahr der thermischen Schädigung im Extruder besteht.

15

20

25

30

5

10

insbesondere die Beschichtungsstoffe, erfindungsgemäßen Die die erfindungsgemäßen Pulverlacke, können auf den verschiedensten Substraten mit den bekannten Applikationstechniken aufgebracht werden. Eine erhebliche Beschleunigung der Härtung mit aktinischer Strahlung, insbesondere der UV-Härtung, ist bei kombinierter Anwendung von Wärme und aktinischer Strahlung, die Anwendung möglich. So ist UV-Licht, insbesondere mit auf wärmeempfindlichen erfindungsgemäßen UV-härtbaren Pulverlacken Substraten wie Plastik und Holz möglich; dabei wird nur die Oberfläche, bevorzugt mit IR-Strahlung soweit erwärmt, wie es zum Aufschmelzen des Pulvers erforderlich ist, dann wird UV-Licht dazu eingestrahlt. Die Härtung durch die Kombination von Wärme und UV-Strahlung erfolgt dann so rasch, daß eine Schädigung des Substrates ausgeschlossen werden kann.

Weiter ist es möglich bei der Härtung einen oder mehrere an sich bekannte thermische Härtungsmechanismen mitzuverwenden, z.B. die Covernetzung mit

25

polyfunktionellen Isocyanaten, Aminoplastharzen wie Melamin-, Harnstoff- oder Benzoguanaminformaldehydharzen, oder polyfunktionellen Epoxyden. Die zusätzlich anwendbaren Vernetzungsmechanismen können auch zur Ausbildung sich durchdringender Netzwerke in den erfindungsgemäßen Beschichtungen führen, wodurch oft spezielle, wünschenswerte Eigenschaften, z.B. besonders hohe Chemikalienfestigkeit, erreicht werden.

Bindemittelgemische die und erfindungsgemäßen Insgesamt sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, insbesondere die erfindungsgemäßen Automobilerstlackierung, die für die hervorragend Pulverlacke, 10 Autoreparaturlackierung, die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating, die Kunststofflackierung und die Möbellackierung geeignet und liefern Substrate mit erfindungsgemäßen Beschichtungen, welche den stetig wachsenden Anforderung des Marktes genügen.

26

Beispiele

Herstellbeispiel 1

5

Die Herstellung der Vorstufe 1 der Struktureinheit V (Monocarbonsäure V)

In einem Rührkolben mit Heizung und Rückflußkühler wurden eingewogen:

10 661,10 g Dicyclopentadien

(5,0 Mol) und

490,30 g Maleinsäureanhydrid

(5,0 Mol).

Die Mischung wurde unter einem leichten Stickstoffstrom auf 125°C erhitzt. Anschließend wurden über einen Tropftrichter während einer Stunde

15

$$(5,0 \text{ Mol} + 5 \text{ g})$$

zugegeben. Es wurde bei 125°C eine Stunde nachreagieren lassen. Es bildete sich die Monocarbonsäure V.

20

Herstellbeispiel 2

25

Die Herstellung eines Polyesters (B1) mit Struktureinheiten II und Fumarsäureestergruppen in der Hauptkette

27

In einem Rührkolben mit Heizung und Destllieraufsatz wurden eingewogen:

240,00 g Dicyclohexanolpropan

(1 Mol),

236,00 g Hexandiol 1,6

(2 Mol),

5 194,00 g Dimethylterephthalat

(1 Mol) und

0,67 g Zinnacetat.

Es wurde unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 120°C aufgeheizt. Dann wurde während 3 Stunden die Temperatur stufenweise auf 190°C erhöht; dabei unter das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

Der Kolbeninhalt wurde auf 90°C abgekühlt, und dann wurden dazugegeben:

516,80 g Vorstufe 1

(2 Mol),

15 116,00 g Fumarsäure

(1 Mol),

4,00 g Dibutylzinndilaurat und

0,50 g Hydrochinon.

Es wurde unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 130°C aufgeheizt. Dann wurde während 6 Stunden die Temperatur allmählich auf 190°C erhöht; dabei wurde das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

Es wurde der Polyester (B1) mit einer Säurezahl von 17 erhalten, der beim Abkühlen erstarrte und nach dem Mahlen nicht verbackende Pulver ergab.

25

Herstellbeispiel 3

Die Herstellung eines Polyesters (B2) ohne Struktureinheiten I und/oder II aber mit Fumarsäureestergruppen in der Hauptkette

28

In einem Rührkolben mit Heizung und Destillieraufsatz wurden eingewogen:

240,00 g Dicyclohexanolpropan

(1 Mol),

236,00 g Hexandiol 1,6

(2 Mol),

5 194,00 g Dimethylterephthalat

(1 Mol) und

0,67 g Zinnacetat.

Es wurde unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 120°C aufgeheizt. Dann wurde während 3 Stunden die Temperatur stufenweise auf 190°C erhöht; dabei wurde das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

Der Kolbeninhalt wurde auf 90°C abgekühlt, und dann wurden dazugegeben:

146,00 g Adipinsäure

(2 Mol),

15 116,00 g Fumarsäure

(1 Mol),

4,00 g Dibutylzinndilaurat und

0,50 g Hydrochinon.

Es wurde unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 130°C aufgeheizt. Dann 20 wurde in 6 Stunden die Temperatur allmählich auf 190°C erhöht, dabei wurde das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

Es wurde der Polyester (B2) mit einer Säurezahl von 26 erhalten, der beim Abkühlen erstarrte und nach dem Mahlen nicht verbackende Pulver ergab.

25

10

Herstellbeispiel 4

Die Herstellung eines Polyacrylats (A1) mit Struktureinheiten I und Photoinitiatorgruppen II

PCT/EP00/00439 WO 00/44837

29

In einem Rührkolben mit Heizung, Rückflußkühler und Stickstoffzuführung wurden

- 243 g Isopropanaol und
- 243 g Toluol

eingewogen und auf Rückfluß (ca. 85°C) erwärmt; dann wurden über einen Zulauftrichter während zwei Stunden

- 300 g Dihydrodicyclopentadienylacrylat,
- 370 g Methylmethacrylat, 10
 - 120 g Glycidylmethacrylat,
 - 219 g Butylacrylat und
 - 10 g Mercaptoethanol
- und über einen zweiten Zulautrichter während zweieinhalb Stunden 15
 - 30 g Wako® V 59 (Firma Wako, Azostarter) und
 - 180 g Toluol
- zugegeben. Es wurde während2 Stunden bei Rückfluß nachpolymerisiert. Die 20 resultierende Reaktionsmischung wurde auf ca. 50°C abgekühlt. Hiernach wurden
 - 166 g 4-Hydroxybenzophenon und
- 1 g Dimethylaminopyridin 25

hinzugegeben.

gegen einen Destillieraufsatz ausgetauscht. Die Der Kühler wurde dann Temperatur wurde während 8 Stunden auf 160°C gesteigert, wobei das Lösemittel 30

30

abdestillierte. Danach wurde noch Vakuum angelegt und die Reaktionsmischung weitere 2 Stunden bei 160°C gehalten. Es resultierte eine Schmelze des Polyacrylats (A1), die nach Ausgießen auf eine Aluminimfolie erstarrte und nach dem Mahlen blockfeste Pulver bei 25°C ergab. Das Harz wies eine mit Hilfe der DSC-Methode gemessene Glasübergangstemperatur von 52°C und eine Schmelztemperatur von 62°C.

Herstellbeispiel 5

10 Die Herstellung eines Polyacrylat (A2) mit Struktureinheiten I

In einem Rührkolben mit Heizung, Rückflußkühler und Stickstoffzuführung wurden

15 243 g Isopropanaol und

243 g Toluol

eingewogen und auf Rückfluß (ca. 85°C) erwärmt. Dann wurden über einen Zulauftrichter während zwei Stunden

20

- 300 g Dihydrodicyclopentadienylacrylat,
- 460 g Methylmethacrylat,
- 249 g Butylacrylat und
 - 10 g Mercaptoethanol

25

und über einen zweiten Zulautrichter während zweieinhalb Stunden

- 30 g Wako® V 59 (Firma Wako, Azostarter) und
- 180 g Toluol

zugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während 2 Stunden unter Rückfluß nachpolymerisiert.

Der Kühler wurde anschließend gegen einen Destillieraufsatz ausgetauscht, und die Temperatur wurde auf 160°C gesteigert, wobei das Lösemittel abdestillierte. Hiernach wurde noch Vakuum angelegt, und die Reaktionsmischung weitere 2 Stunden bei 160°C gehalten. Es resultierte eine Schmelze des Polyacrylats (A2), die nach Ausgießen auf eine Aluminimfolie erstarrte und nach dem Mahlen blockfeste Pulver bei 25°C ergab.

10 Das Harz wies eine mit Hilfe der DSC-Methode gemessene Glasübergangstemperatur von 58°C und eine Schmelztemperatur von 66°C auf.

Beispiele 1 bis 7

20

25

30

15 Die Herstellung erfindungsgemäßer Pulverlacke

In einem beheizbaren Laborkneter wurden unter Stickstoff bei 100°C durch Verkneten Bindemittelgemische hergestellt, die auf Aluminiumfolie ausgetragen und abkühlen gelassen wurden. Die Bindemittelgemische wurden dann in einer Laborschlagwerksmühle gemahlen und auf eine Korngröße von < 60µm gesiebt. Die erhaltenen Pulverlacke wurden mit einem Sieb auf gereinigte Stahlbleche in einer Menge aufgestreut, daß nach der Härtung Filmdicken von ca. 80 µm resultieren. Die Stahlbleche wurden dann auf eine temperaturgeregelte Heizplatte mit einer Temperatur von 130°C gelegt und 5 Min. getempert; dabei schmolz der Pulverbelag zu einer gut verlaufenen Schicht, die dann bei weiterem Verbleib auf der Heizplatte mit einer UV-Quarzlampe mit einem Emissionsmaximum bei ca. 365 nm und einer Energieleistung (gemessen in der Ebene der Lackfilme) von 17 mW/cm² während 2 min bestrahlt wurde. Danach wurden die Proben von der Heizplatte genommen und eine Stunde nach dem Abkühlen mit einem acetonfeuchten Wattebausch 30 Mal gerieben. Die Tabelle gibt einen Überblick

über die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Pulverlacke und deren Lösemittelbeständigkeit.

Tabelle: Die Zusammensetzung und die Lösemittelbeständigkeit der erfindungsgemäßen Pulverlacke (Beispiele 1 bis 7)

Beispiel Polyacrylat (A) Polyester (B) Photoinitiator Acetonfestigkeit

	Nr.				
10	1	A1 / 140 g	B1/60 g		0
	2	A1 / 140 g	B2/60 g	- .	2
	3	A1 / 140 g	B2/60 g	6 g BDMK	0
	4	A2/ 140 g	B1/60 g	-	4
	5	A2 / 140 g	B1/60 g	6 g BDMK	2-3
15	6	A2 / 140 g	B2/60 g	-	. 4
	7	A2 / 140 g	B2/60 g	6 g BDMK	3

BDMK = Benzil dimethyl ket al

5

20

Notenwerte Acetonfestigkeit: 0 = kein Angriff bis 5 = löslich, unvernetzt)

Es zeigte sich, daß die gemeinsame Verwendung von Struktureinheiten I und Photoinitiatorgruppen II die besten Ergebnisse lieferte.

Bindemittelgemische und ihre Verwendung in mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen

Patentansprüche

5

- 1. Bindemittelgemisch, enthaltend
 - (A) mindestens ein Polymer mit gesättigter Hauptkette, das kein Polyester ist, und

10

(B) mindestens einen Polyester mit einer gesättigten und/oder ungesättigten Hauptkette,

wobei

15

(i) eine der beiden Komponenten (A) oder (B) Struktureinheiten I und/oder II aufweist oder beide Komponenten (A) oder (B) Struktureinheiten I und/oder II aufweisen,

20

(I)

(II), worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet;

25

und wobei

34

- (ii) zumindest derjenige Polyester (B), der keine Struktureinheiten I und/oder II aufweist, Malein- und/oder Fumarsäureester in seiner Hauptkette eingebaut enthält.
- 5 2. Das Bindemittelgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 - (iii) zumindest dasjenige Polymer (A), welches keine Struktureinheiten I und/oder II aufweist, kovalent gebundene Photonitiatoren vom Norrish II-Typ als Seitengruppen und/oder Endgrupppen enthält.

Das Bindemittelgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- (iv) das Polymer (A) mindestens eine Struktureinheit I und/oder II sowie mindestens einen kovalent gebundene Photoinitiator vom Norrish II-Typ als Seitengruppe und/oder Endgruppe enthält.
 - 4. Das Bindemittelgemisch nach einem der Ansprüch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
- 20 (v) der Polyester (B) Struktureinheiten I und/oder II aufweist und Malein- und/oder Furnarsäureestergruppen in ihrer Hauptkette eingebaut enthält.
- 5. Das Bindemittelgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer (A) mindestens ein Polyacrylat, ein Polyurethan, einen Polyether und/oder ein Polyepoxyd darstellt.
- 6. Das Bindemittelgemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polyacrylat (A) um mindestens ein copolymeres Poly(meth)acrylat handelt, welches mindestens ein

(Meth)Acrylatmonomer, welches mindestens eine Struktureinheit I und/oder II aufweist, weitere (Meth)Acrylsäureester sowie gegebenenfalls weitere hiermit copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Monomere einpolymersisert enthält.

5

- 7. Das Bindemittelgemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethane (A) herstellbar sind aus
 - Polyisocyanaten

10

und

- Verbindungen, welche mit Isocyanaten reaktiven Gruppen enthalten,

15

sowie aus

- Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I,
- Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit II und/oder

20

Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I und mindestens einer Struktureinheit II, wobei diese Verbindungen jeweils mindestens eine mit Isocyanaten reaktive Gruppe enthalten,

sowie gegebenenfalls aus

25

- Verbindungen, welche mindestens eine Photoinitiatorgruppe und mindestens eine mit Isocyanaten reaktive Gruppe aufweisen.
- 8. Das Bindemittelgemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyepoxide (A) herstellbar sind aus

Polyepoxiden

und

5

10

15

- Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I,
- Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit II und/oder
- Verbindungen mit mindestens einer Struktureinheit I und mindestens einer Struktureinheit II, wobei diese Verbindungen jeweils mindestens eine mit Epoxiden reaktive Gruppe enthalten,

sowie gegebenenfalls aus

- Verbindungen, welche mindestens eine Photoinitiatorgruppe und mindestens eine mit Epoxiden reative Gruppe aufweisen.
- 9. Das Bindemittelgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in den Polyestern (B) die Struktureinheit I in Form der Struktureinheit III

20

und die Struktureinheit II in Form der Struktureinheit IV

25

(IV), worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet;

eingebaut ist.

5 10. Das Bindemitttelgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in den Polymeren (A) und/oder den Polyestern (B) die Struktureinheit I in Form der Struktureinheit V

10

(V), worin die Variable X für ein Sauerstoffatom oder einer NH-Gruppe steht;

und die Struktureinheit II in Form der Struktureinheiten VI

15

25

(VI), worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet und die Variable X die vorstehend angegebene Bedeutung hat;

20 eingebaut ist.

11. Das Bindemittelgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (A) und (B) hierin in einem Mengenverhältnis von 99,5:0,5 bis 0,5:99,5 enthalten sind.

12. Verwendung des Bindemittelgemischs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 für die Herstellung von mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen oder als mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbare Beschichtungsstoffe.

5

- 13. Beschichtungsstoffe, welche mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbar sind und Bindemittelgemische gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 enthalten oder hieraus bestehen.
- 10 14. Verwendung der Beschichtungsstoffe gemäß Anspruch 13 für die Automobilerstlackierung, die Autoreparaturlackierung, die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating, die Kunststofflackierung und die Möbellackierung.
- 15. Verfahren zur Beschichtung von Substraten in der Automobilerstlackierung, der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating, und der Möbellackierung durch Applizieren eines Beschichtungsstoffs und Aushärten mit aktinischer Strahlung und/oder durch Erhitzen, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei einen Beschichtungsstoff gemäß Anspruch 13 verwendet.
 - 16. Substrate, beschichtet mit Hilfe des Verfahrens gemäß Anspruch 15.

int. Ilonal Application No PCT/EP 00/00439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D133/06 C09D163/10 C09D175/16 C09D167/06 C09D5/03 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) CO9D IPC 7 C08G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category 1 Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. DE 196 00 136 A (BASF LACKE & FARBEN) X 1,5 10 July 1997 (1997-07-10) claims 1,6-17 Α DE 196 00 152 A (BASF AG) 1 10 July 1997 (1997-07-10) claims 1-11 Further documents are listed in the continuation of box C. X Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents : *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention citation or other special reason (as specified) cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docudocument referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 7 June 2000 20/06/2000 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Decocker, L Fax: (+31-70) 340-3016

1

Inte :onal Application No PCT/EP 00/00439

Information on patent family members

Patent document cited in search report		Publication date		atent family member(s)	Publication date
DE 19600136	Α	10-07-1997	WO	9725380 A	17-07-1997
DE 19600152	Α	10-07-1997	WO EP	9725387 A 0871684 A	17-07-1997 21-10-1998

0

Int. Jonales Aktenzeichen PCT/EP 00/00439

a. klassi IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C09D133/06 C09D163/10 C09D175/	'16 C09D167/06 C09D	05/03		
Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der iPK					
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE				
Recherchies IPK 7	ner Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo C090 C08G	de)			
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiet	e fallen		
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)		
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	·····			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	DE 196 00 136 A (BASF LACKE & FAR 10. Juli 1997 (1997-07-10) Ansprüche 1,6-17	BEN)	1,5		
Α	DE 196 00 152 A (BASF AG) 10. Juli 1997 (1997-07-10) Ansprüche 1-11		1		
	tere Veräffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu sehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie			
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlichtung ein st. dam beanspruchte ist und mit der Anmeldung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegende Theone angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindie scher Tätigkeit beruhend betrachtet werden veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden veröffentlichung der Bedeutung; die beanspruchte Erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden veröffentlichung der Bedeutung; die beanspruchte Erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden veröffentlichung der Bedeutung; die beanspruchte Erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden veröffentlichung der Bedeutung; die beanspruchte Erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden veröffentlichung der Bedeutung; die beanspruchte Erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden veröffentlichung der Bedeutung; die be					
	. Juni 2000	20/06/2000			
Name und f	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevoltmächtigter Bediensteter	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Decocker, L			

INTERNATI

LER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen

Angaben zu Veröffe-

, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 00/00439

Im Recherchenbe: angeführtes Patentdoku it	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19600136 A	10-07-1997	WO 9725380 A	17-07-1997
DE 19600152 A	10-07-1997	WO 9725387 A EP 0871684 A	17-07-1997 21-10-1998

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts WEITERES siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen						
PAT99851PCT	Recherchenberichts (Formblatt PC vorgehen) vorgehen, nachstehender Punkt 5			A/220) sowie, soweit		
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeld			ioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)		
	(Tag/Monat/Jahr)		(i rancolco) i ii	ionalocatom (Tagomonapoum)		
PCT/EP 00/00439	21/01/20)00	30	/01/1999		
Anmelder						
BASF COATINGS AG et al						
		Daabaaabaababaa				
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Int			stelit una wira a	em Anmeider gemais		
,						
Dieser internationale Recherchenbericht umfa	ßt insgesamt 2	Blätter.				
X Darüber hinaus liegt ihm jew		sem Bericht genannten l	Unterlagen zum	Stand der Technik bei.		
Grundlage des Berlchts						
 a. Hinsichtlich der Sprache ist die inter durchgeführt worden, in der sie eing 						
	•		0.0			
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b)) o	e ist auf der Grundlage ei durchgeführt worden	ner bei der Behörde eing	gereichten Über	setzung der internationalen		
b. Hinsichtlich der in der internationaler	•	Nucleotid- und/oder A	\mlnosäuresec	nuenz ist die internationale		
Recherche auf der Grundlage des S				Terms for the street and street		
in der internationalen Anmel	•					
zusammen mit der internation	nalen Anmeldung in com	puterlesbarer Form eing	ereicht worden	ist.		
bei der Behörde nachträglich	n in schriftlicher Form eing	gereicht worden ist.				
bei der Behörde nachträglich	n in computerlesbarer For	m eingereicht worden is	t.			
Die Erklärung, daß das nach internationalen Anmeldung i				offenbarungsgehalt der		
Die Erklärung, daß die in col wurde vorgelegt.	Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.					
2. Bestimmte Ansprüche hab	en sich als nicht rechei	chlerbar erwiesen (siel	he Feld I).			
3. Mangeinde Einheitlichkeit	der Erfindung (siehe Fe	d II).				
Hinsichtlich der Bezelchnung der Erfin	duna					
TTD	J	nict				
=						
wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:						
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung						
wird der vom Anmelder einge	_	_				
wurde der Wortlaut nach Red Anmelder kann der Behörde Recherchenberichts eine Ste	innerhalb eines Monats r					
6. Folgende Abbildung der Zelchnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr.						
wie vom Anmelder vorgesch	lagen		X	keine der Abb.		
weil der Anmelder selbst kei	ne Abbildung vorgeschlag	jen hat.				
weil diese Abbildung die Erfi	ndung besser kennzeichn	et.				
				•		

USPTO)

THIS PAGE BLAINK (USPiu)

COLUMN INTERIOR

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
P 00/00439

A. KLASS IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C09D133/06 C09D163/10 C09D175	/16 C09D167/06	C09D5/03			
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK						
	RCHIERTE GEBIETE	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	······································			
	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb CO9D CO8G	oole)				
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s	oweit diese unter die recherchierte	en Gebiete fallen			
Während d	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (f	Name der Datenbank und evtl. ve	rwendete Suchbegriffe)			
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	be der in Betracht kommenden Tei	le Betr. Anspruch Nr.			
х	DE 196 00 136 A (BASF LACKE & FAI 10. Juli 1997 (1997-07-10) Ansprüche 1,6-17	RBEN)	1,5			
А	DE 196 00 152 A (BASF AG) 10. Juli 1997 (1997-07-10) Ansprüche 1-11		1			
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfan	nilie			
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum veröffentlichtung werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Pri						
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts						
7	. Juni 2000	20/06/2000				
Name und F	Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2					
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340–3016	Decocker, L				

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No EP 00/00439

•	•			
	Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
	· DE 19600136 A	10-07-1997	WO 9725380 A	17-07-1997
	DE 19600152 A	10-07-1997	WO 9725387 A EP 0871684 A	17-07-1997 21-10-1998

(OTABU) NNAJB 39A9 2IHT